

熱感応性複写シート

特 願 昭 39-69244
 出 願 日 昭 39. 12. 10
 発 明 者 山本雅也
 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼
 210 富士写真フイルム株式会社
 内
 同 近藤朝士
 同 所
 出 願 人 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼
 210
 代 表 者 小林節太郎
 代 理 人 弁理士 川出芳雄 外 1 名

発明の詳細な説明

本発明は紙面に特殊な塗被を施して、通常は無色であるが加熱または赤外線照射により顕色する組成物からなる熱感応性複写シートに関するものであり、有機酸と、それにより顕色する無着色の染料ベースおよび熱可融性物質を含むことを特徴とする。

本発明の熱感応性複写シートは原図と重ねあわせ、熱または赤外線を原図側より作用させる透過複写（または前置複写）、複写紙側より作用させる反射複写（または後置複写）のいずれにも使用することができる。熱により原図の字画像部が優先的に昇温し、複写紙のそれに対応する部分のみが変化をうけて顕色する仕組みである。

本発明の熱感応性複写シートの塗膜組成物は無着色の染料ベース、有機酸、熱可融性物質の他に、光散乱物質、バインダー、溶剤からなっている。加熱により熱可融性物質が染料ベースと有機酸を融かし、そのため染料ベースが有機酸と反応可能となり顕色する原理である。光散乱物質、バインダー溶剤はそれぞれ熱感応組成物の性能向上、構成、製造に必要なものである。

本発明に用いられる無着色の染料ベースとはラクトン環、ラクタム環またはサルトン環を有する化合物で、それ単独では無色か淡色を有するが、酸と反応して顕色する性質のものである。かかる

ベースとして次にあげるものが単独にまたは組み合わせて用いることができる。

3, 3-ビス(パラジメチルアミノフェニール)-6-ジメチルアミノフタライド〔クリスタルバイオレットラクトン〕

3, 3-ビス(パラジメチルアミノフェニール)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタライド

9-パラニトロアニリノ-3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-9-キサンテニル-オルトベンゾイックアシドのラクタム〔ローダミンBラクタム〕

3, 3-ビス(パラジブチルアミノフェニール)フタライド〔マラカイトグリーンラクトン〕

3, 3-ビス(パラジプロピルアミノフェニール)フタライド

3, 3-ビス(パラジメチルアミノフェニール)-6-アミノフタライド

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-9-ヒドロキシ-9-キサンテノイル-ベンゼンスルホン酸のサルトン〔アシドロダミンBサルトン〕

これらの染料ベースは有機酸により鮮明な着色を示す。例えばローダミンBラクタム、マラカイトグリーンラクトン、クリスタルバイオレットラクトンは有機酸とまぜて溶解させるとそれぞれ赤、緑、紫の色にかわる。

本発明に用いられる有機酸とは、常温以上、好ましくは70℃以上の融点を有する無色または淡色の固体で、無着色の染料ベースと反応してこれを顕色させ得る性質のもので、ホウ酸、シュウ酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、安息香酸、ステアリン酸、没食子酸サリチル酸等を用いることができる。特に水酸基を有する芳香族カルボン酸は好ましいものである。

本発明に用いられる熱可融性物質とは常温では無色または淡色の固体であり、通常の複写用加熱温度に適する温度すなわち70～150℃付近のシャープな融点を有する物質で、熔融状態で無着色の染料ベースならびに有機酸を溶解する物質である。かかる物質として尿素、無水フタル酸、アセトアニリドなどが用いられる。

本発明に用いられる光散乱物としては被覆力が大で、分散性にすぐれ、熱安定性がよく、特に無色または淡色の微粉末のものがよい。このものはシートの増白剤となり、熱溶融により顕色された

色素を強調し、さらに顔色部と非顔色部の境界を鮮明にする作用があるもので、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、澱粉などが用いられる。

上記光散乱物質はその表面状態によつて、無着色染料ベースの微量を吸着し、かすかに着色するものがある。かかる場合は予め光散乱物質の表面を界面活性剤で処理すると着色は全然見られない。このために本発明で用いる溶剤中に微量の界面活性剤を添加してから、光散乱物質を分散する操作を取るのが望ましい場合がある。

本発明に用いられるバインダーとは、上記の諸成分、すなわち色素、有機酸、熱可融性物質を固着するもので、熱により容易に変色しないものがよい。かかるものとして、天然ゴム、合成ゴム、塩素化ゴム、ポリブチルメタクリレート、アルキッド樹脂、スチレンブタジエンのコポリマーなどを単独にまたは組み合わせて用いることができる。

本発明に用いられる溶剤はバインダーのみを溶解し、上記の諸成分すなわち色素、有機酸、熱可融性物質、光散乱物質を溶解しないものをえらぶ必要がある。一般にベンゼン、トルエン、ヘキサン、キシレン、リグロイン等の非極性か極性の微少な溶剤を用いる。

本発明の複写シートは前述のごとく、加熱によりはじめて染料ベースが有機酸と反応して顔色するものである。実際の複写操作は通常70～180℃付近の間で行われる。

本発明の複写シートの諸成分はこの温度より低いところで融けあつてはならないが、お互に微粒子の状態よく混合されてバインダーにより固結され、支持体の上に塗布されている。

次に本発明の熱感応性複写シートの一般的製法を述べればまずバインダーを有機無極性溶媒に溶かし、その溶液に有機酸と熱可融性物質を分散し混和したスラリーをつくり、他方無着色の染料ベースと光散乱物質を有機無極性溶媒に分散混和したスラリーをつくり、両スラリーを混ぜて均一に混和する。この分散混和は通常ボールミルを用いて常温下に行う。各素材の使用量は染料ベース1～2重量部、有機酸3～7重量部、熱可融性物質10～20部(重量)、光散乱性物質10～20重量部、溶媒100～300重量部を用いる。

上記混和物を着色または無着色の紙やフィルム等の支持体に現在知られている一般的塗布法を用いて塗布し、40～50℃の温度で乾燥する。

本発明の熱感応性複写シートの大きな特徴は、第1に無着色の染料ベースを用い、他の成分と単なる混合操作をすることによつて熱感応性組成物ができる方法なので、製造法が簡明、簡単であり、したがつてコストが至つて安価である。第2に使用する熱可融性物質、有機酸、染料ベースの融点の高いものを選んで用いることによつて組成物の熱感応顔色温度を水の沸騰点たる100℃以上、またはスチームラジエーターの表面温度の120℃以上に調製することができる。

現在市販の感熱紙はたいいてい簡単な加熱方法、例えば先のとがつたものでひつかくだけでその摩擦熱により発色する欠点がある。本発明の感熱シートはこの顔色温度を高めることによつて、複写済シートの安定性を著しく向上した。第3に多量の増白剤を無着色染料ベースと併用することによつて、顔色前は勿論のこと、加熱による顔色後もほとんどカブリがなく純白であり、また顔色した字画像部と未顔色部の境界の拡散が最小にいくとめられて、鮮明なコントラストを得ることができる。

実施例 1

チタンホワイト	15 g
3,3-ビス(パラ・ジメチルアミノフェニル)6-ジメチルアミノフタライド	1 g

上記混合物を50mlのリグロインに分散させ、ボールミルで2日間混合粉碎する。

一方、アセトアニリド10g、没食子酸5g、ブリオライトS-5D6gをトルエン20mlとリグロイン80mlに分散させ、ボールミルで混合粉碎する。その両粉碎物を混合し、さらにボールミルで1日間処理する。これを硫酸紙にブレイド塗布後、40℃に乾燥し、熱感応性複写シートを得る。このシートは顔色すると深青色となる。

実施例 2

硫酸バリウム	10 g
3,3-ビス(パラ・ジメチルアミノフェニル)フタライド	0.5 g
リグロイン	50 ml

と、

尿 素	10 g
没食子酸	5 g
塩化ゴム	5 g
トルエン(スパン20を100g添加)	20 ml
リグロイン	50 ml

を、実施例 1 と同様に処理して支持体に塗布して熱感応性複写シートを得る。

顕色すると青緑色となる。

実施例 3

酸化チタン 1 0 g

3, 3-ビス(パラ・ジエチルマ
ルブチルアミノフェニル)フタラ
イド 0.8 g

リグロイン 5 0 ml

と、

無水フタル酸 8 g

クエン酸 6 g

ポリブチルメタアクリレート 6 g

トルエン 2 0 ml

リグロイン 3 0 ml

を、実施例 1 と同様に処理して支持体に塗布して熱感応性複写シートを得る。

顕色すると青緑色となる。

実施例 4

硫酸バリウム 8 g

酸化チタン 7 g

9-パラ・ニトロアニリノ-3,
6-ビス(ジエチルアミノ)-9-

キサンテニル-オルトベンゾイツ

クアシドのラクタム 0.3 g

リグロイン 5 0 ml

と、

アセトアニリド 1 0 g

没食子酸 5 g

ブリオライト S-5 D 5 g

トルエン 2 0 ml

リグロイン 5 0 ml

を、実施例 1 と同様に処理して支持体に塗布して熱感応性複写シートを得る。

顕色すると青赤色となる。

実施例 5

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)

-9-ヒドロキシ-9-キサン

テノイル-オルトベンゼンスルフ

オン酸のサルトン 0.5 g

アセトアニリド 1 0 g

ブリオライト S-5 D 3 g

を、トルエン 2 0 ml、リグロイン 3 0 ml に分散させ、2 日間ボールミルで混合粉碎する。他方、没食子酸 3 g をリグロイン 2 0 ml に分散させ 2 日間ボールミルで処理し、両者を混合し、紙に塗布、乾燥し、次に硫酸バリウム 1 0 g、ブリオライト S-5 D 2 g をリグロインに分散しボールミルで処理したものをその上に塗布して乾燥する。得られた複写シートは顕色すると青紫色となる。

特許請求の範囲

1 反応顕色成分が、ラクトン、ラクタムまたはサルトン型の無着色染料ベース、有機酸および熱可融性物質よりなることを特徴とする熱感応性複写シート。